

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/000538

International filing date: 18 January 2005 (18.01.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-012427
Filing date: 20 January 2004 (20.01.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 31 March 2005 (31.03.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

10. 3. 2005

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 4 年 1 月 2 0 日

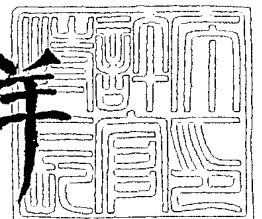
出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 4 - 0 1 2 4 2 7
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 4 - 0 1 2 4 2 7]


出 願 人
Applicant(s): 旭化成エレクトロニクス株式会社

2 0 0 5 年 2 月 1 5 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川 洋





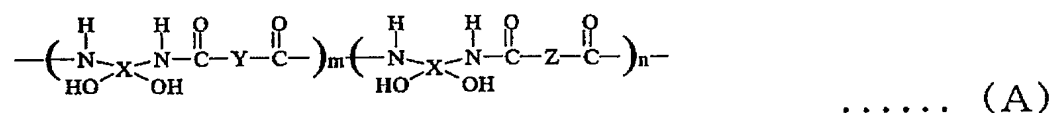
【書類名】 特許願
【整理番号】 X1040004
【提出日】 平成16年 1月20日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 C08G 73/22
G03F 7/038
【発明者】
【住所又は居所】 静岡県富士市鮫島2番地の1 旭化成エレクトロニクス株式会社
内
【氏名】 金田 隆行
【特許出願人】
【識別番号】 303046277
【氏名又は名称】 旭化成エレクトロニクス株式会社
【代表者】 鴻巣 誠
【手数料の表示】
【予納台帳番号】 228062
【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 要約書 1

【書類名】 特許請求の範囲

【請求項 1】

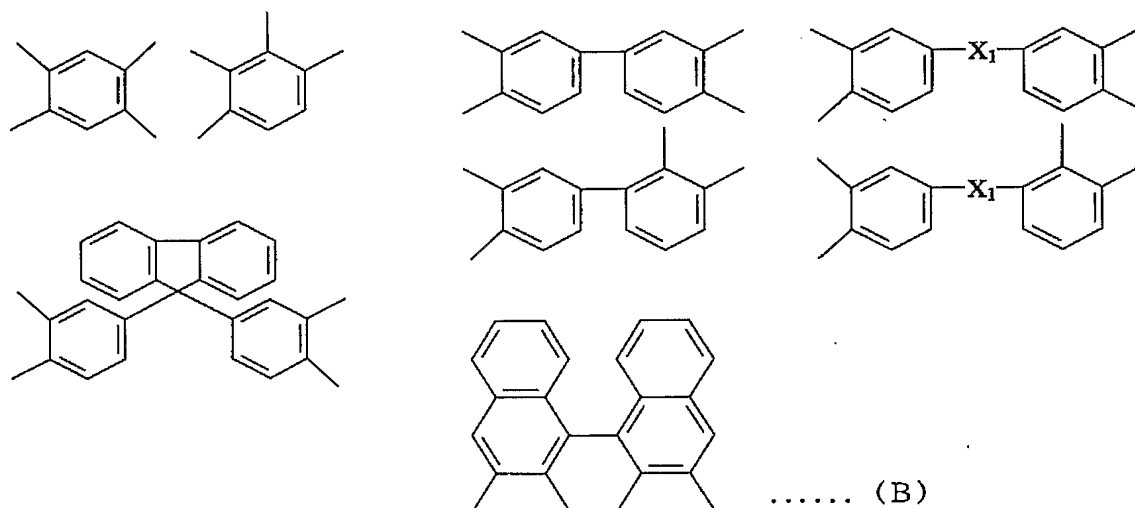
一般式 (A) で表わされる構造を有する、ポリベンゾオキサゾール樹脂前駆体。

【化 1】



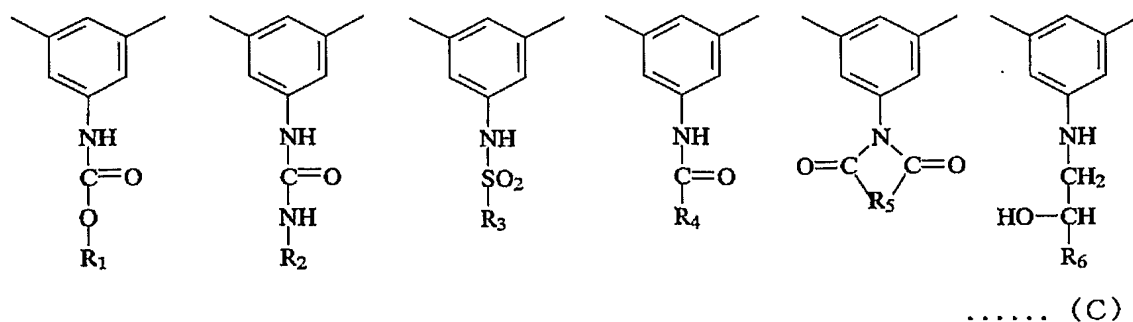
(式中、 m 及び n は、 $m > 0$ 、 $n \geq 0$ 、 $2 \leq m + n \leq 1000$ 、及び $0.05 \leq m / (m + n) \leq 1$ を満たす整数である。また、繰り返し単位の配列は、ブロック的であってもランダム的であっても構わない。式中の X は、下式(B)で表される基の中から選ばれる少なくとも1つの4価の有機基、式中の Y は、下式(C)で表される基の中から選ばれる少なくとも1つの2価の有機基、式中の Z は、下式(D)で表される基の中から選ばれる少なくとも1つの2価の基を示す。)

【化2】



(式中、X₁は下式(E)で表される基中から選ばれる2価の有機基を示す。なお、式中の芳香族環上の水素原子は、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、*t*-ブチル基、フッ素原子、及びトリフルオロメチル基からなる群の中から選ばれる、少なくとも1個の基で置換されていても良い。)

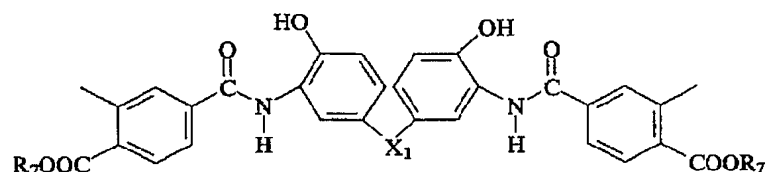
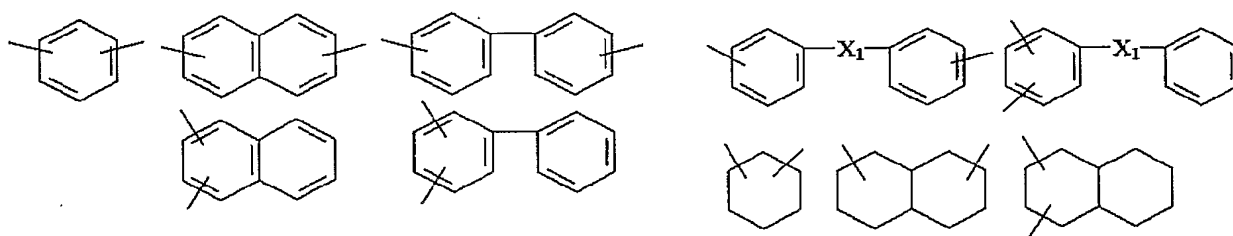
【化3】



(式中、R₁、R₂、R₃、R₄、R₆は1価の有機基であり、R₅は2価の有機基である。また、式中の芳香族環上の水素原子は、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロ

ピル基、ブチル基、イソブチル基、*t*-ブチル基、フッ素原子、及びトリフルオロメチル基からなる群の中から選ばれる、少なくとも 1 個の基で置換されていても良い。)

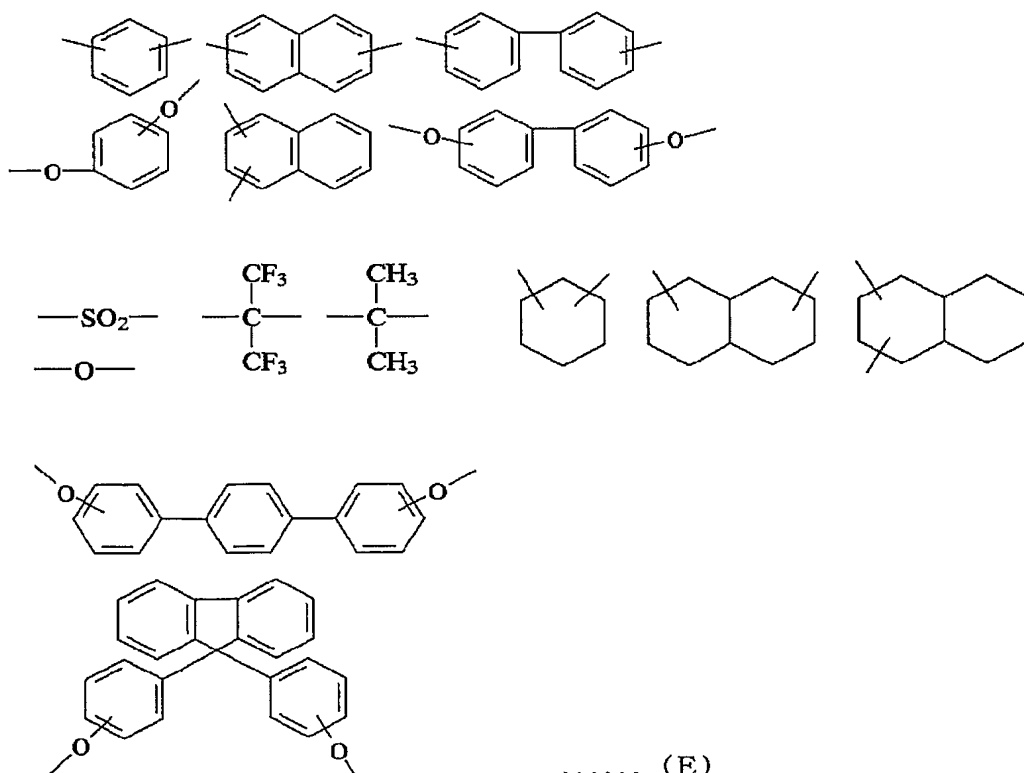
【化 4】



..... (D)

(式中、 R_7 は 1 価の有機基であり、 X_1 は下式 (E) で表される基中から選ばれる 2 価の有機基を示す。なお、式中の芳香族環上の水素原子は、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、*t*-ブチル基、フッ素原子、及びトリフルオロメチル基からなる群の中から選ばれる、少なくとも 1 個の基で置換されていても良い。)

【化 5】



..... (E)

(式中の芳香族環上の水素原子は、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、*t*-ブチル基、フッ素原子、及びトリフルオロメチル基からなる群の中から選ばれる、少なくとも 1 個の基で置換されていても良い。)

【請求項 2】

請求項 1 に記載のポリベンゾオキサゾール樹脂前駆体、ナフトキノンジアジド基を有する光学活性化合物、及び有機溶媒を含むポジ型感光性樹脂組成物。

【請求項 3】

請求項 2 に記載のポジ型感光性樹脂組成物を基板上に塗布し、得られた塗膜をマスクを介して活性光線で露光するか、または化学線を直接照射した後、露光部または化学線照射部を現像液により溶出除去し、次いで得られたポジ型レリーフパターンを 150～400℃で加熱することを特徴とする、硬化レリーフパターンの製造方法。

【請求項 4】

請求項 3 に記載の製造方法により得られる硬化レリーフパターン層を有してなる半導体装置。

【書類名】明細書

【発明の名称】高耐熱性樹脂前駆体、及びその組成物

【技術分野】

【0001】

本発明は、耐熱性樹脂前駆体、それを含むポジ型感光性樹脂組成物、耐熱性樹脂パターン
の作製方法、耐熱性樹脂、及び絶縁膜材料、並びにそれを用いた半導体装置に関する。
更に詳しくは、電気特性、機械特性、物理特性に優れ、中でも特に熱特性に優れ、半導体
用の層間絶縁膜、表面保護膜、フレキシブル銅張板のカバーコート、ソルダーレジスト膜
、液晶配向膜、光導波路等に好適に用いられるポリベンゾオキサゾール樹脂を与える前駆
体、それを含むポジ型感光性樹脂組成物、それを利用してのパターン製造方法、それから
得られる前記特性を有するポリベンゾオキサゾール樹脂、及びこのポリベンゾオキサゾー
ル樹脂を含む絶縁膜用材料、並びに前記絶縁膜用材料を使用した半導体装置に関するもの
である。

【背景技術】

【0002】

従来、電子部品の絶縁材料や、半導体装置のパッシベーション膜、表面保護膜、層間絶
縁膜などには、優れた耐熱性と電気特性、機械特性を併せ持つポリイミド樹脂が用いられ
て来た。このポリイミド樹脂の中でも、感光性ポリイミド前駆体組成物の形で供されるも
の場合、これを塗布し、露光し、現像し、熱イミド化处理等を施すことにより、耐熱性
のレリーフパターン皮膜を容易に形成させることができる。このような感光性ポリイミド
前駆体組成物は、旧来の非感光型ポリイミドを用いる場合に比べて、大幅な工程短縮が可
能となる特徴を有している。

しかしながら、上記の感光性ポリイミド前駆体組成物を用いる場合、その現像工程にお
いては、現像液としてピロリドン類やケトン類などの多量の有機溶剤を用いる必要があり
、安全性および近年の環境問題への関心の高まりから、脱有機溶剤対策が求められてきて
いる。これを受け、最近になって、上記材料分野では、フォトレジストと同様に、希薄ア
ルカリ水溶液で現像可能な耐熱性感光性樹脂材料の提案が各種なされている。

【0003】

中でもアルカリ水溶液に可溶なヒドロキシポリアミド、例えば、ポリベンゾオキサゾー
ル樹脂前駆体を利用する方法が、近年注目されている。このようなものとしては、例えば
、当該樹脂とナフトキノンジアジドなどの光活性成分とを混合して、ポジ型感光性材料と
して用いる方法（例えば、特許文献1参照。）や、当該樹脂のフェノール性水酸基の一部
に光重合性の不飽和二重結合を有する基を導入し、これと光重合性の不飽和二重結合を有
する化合物、光重合開始剤などを混合してネガ型感光性材料として用いる方法（特許文献
2参照。）などが知られている。

このような方法によると、現像後のパターン形成が容易で、かつ組成物の保存安定性も
良好であり、また当該前駆体を加熱硬化させたポリベンゾオキサゾール皮膜は、ポリイミ
ド皮膜と同等の熱硬化膜特性を有していることなどから、ポリベンゾオキサゾール樹脂前
駆体は、有機溶剤現像型のポリイミド前駆体の有望な代替材料として注目されている。

【0004】

一方で、上記材料が用いられる半導体装置のパッケージング方法の変遷も著しい。旧来
のリードフレームを金線ワイヤで半導体装置と繋ぐLOCパッケージに変わり、近年は集
積度や機能の向上とチップサイズ矮小化の観点から、パッケージを多層配線化する傾向が
有り、当該構造の形成過程でポリイミド皮膜やポリベンゾオキサゾール皮膜が晒される条
件も、以前に増して多様化しており、強酸、強塩基、例えばジメチルスルフォキシドなど
の有機溶媒とエタノールアミン、テトラメチルアンモニウムハイドライドなどの塩基性有
機化合物などで構成されたフォトレジスト剥離液などに対する、より一層の耐薬品性が要
求されている。

【0005】

また、同様の理由から、半導体装置のプリント配線基板への実装方法も、従来の金属ピ

ンと鉛-錫共晶ハンダによる実装方法から、チップサイズパッケージを目指し、より高密度実装が可能なBGA（ボールグリッドアレイ）など、ポリイミド皮膜やポリベンゾオキサゾール皮膜が、直接ハンダバンプに接触する構造へと変化しつつある。用いられるハンダも、環境負荷低減の目的で、鉛フリーの高融点ハンダに置き換わりつつあり、またバンプ用ハンダは、基板実装用のものより、更に高融点のものをを用いるのが一般的である。

つまり、ポリイミド皮膜やポリベンゾオキサゾール皮膜が、ハンダバンプのリフロー工程などにおいて、フラックスに接触しつつ、これまでにない高温に晒されることとなり、より一層の耐熱性、高温耐フラックス性が要求されるようになってきた。

【0006】

ポリベンゾオキサゾール樹脂による皮膜は、一般的には、ビスアミノフェノール化合物とジカルボン酸化合物を重縮合して、ポリベンゾオキサゾール樹脂前駆体を作製し、これを有機溶媒に溶かし、ワニス状にしてコーティング等による膜形成を行ったのち、更に高温に加熱することにより、ポリベンゾオキサゾール樹脂に変換して作成する。

耐熱性、耐薬品性、高温耐フラックス性を満足すべく設計されたポリベンゾオキサゾール樹脂の具体的な例としては、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジヒドロキシビフェニルとテレフタル酸から合成したポリベンゾオキサゾール樹脂や、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジヒドロキシビフェニルと4, 4'-ビフェニルジカルボン酸から合成したポリベンゾオキサゾール樹脂、2, 2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパンとテレフタル酸から合成したポリベンゾオキサゾール樹脂、2, 2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパンと4, 4'-ビフェニルジカルボン酸から合成したポリベンゾオキサゾール樹脂等がある。

【0007】

このように、テレフタル酸、及び4, 4'-ビフェニルジカルボン酸等のジカルボン酸を用いてポリベンゾオキサゾール樹脂を剛直骨格のポリマーとすることにより、耐熱性の向上を図ることは可能である。しかしながら、その一方で、ナフトキノンジアジドなどの光活性成分を加えて感光性樹脂組成物とした場合、該剛直骨格のポリベンゾオキサゾール樹脂前駆体は、水銀ランプの出射光であるi線の透過性が著しく下がる為に、i線ステッパーを用いたリソグラフィ工程が困難になるという問題がある。また、有機溶媒への溶解度が低下し、感光性樹脂組成物そのものを作製することが困難になるという問題もある（特許文献3参照）。

【0008】

これに対して、2, 2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパンと、イソフタル酸、又はジフェニルエーテルジカルボン酸(4, 4'-オキシビス安息香酸)を用いたポリベンゾオキサゾール樹脂前駆体の場合は、i線透過性にも優れ、有機溶媒に対して溶解性が高く、種々の形状に容易に加工することが可能であるが、ポリベンゾオキサゾール樹脂への変換後の耐熱性、耐薬品性、高温耐フラックス性は、前者に比べると低下し、満足できない（特許文献3参照）。

そこで、水銀ランプのi線透過性に優れ、更に有機溶媒に対する溶解性を保持することで加工性を維持しながら、耐熱性、耐薬品性、高温耐フラックス性を満足するポリベンゾオキサゾール樹脂が求められている。

【特許文献1】特公平1-46862号公報

【特許文献2】特開平2002-12665号公報

【特許文献3】特開2003-105086号公報（段落番号0003、0004）

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明はi線透過性が優れることで、i線露光機によるリソグラフィが可能であり、さらに有機溶媒への溶解性を保持させることで加工性を維持すると共に、加熱硬化後の耐熱性、耐薬品性、高温耐フラックス性に優れた耐熱性樹脂を与えるポリベンゾオキサゾール樹脂前駆体、及び該前駆体を含むポジ型感光性樹脂組成物を提供することを目的とする。

。また、該ポリベンゾオキサゾール樹脂からなる耐熱性レリーフパターンの製造方法、及び該レリーフパターンを有する半導体装置を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 0 】

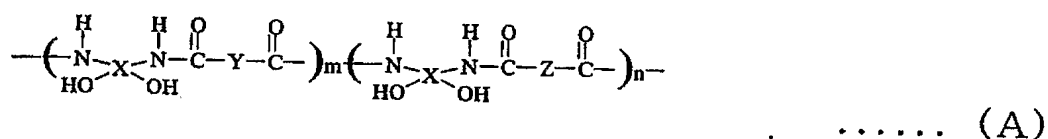
本発明者は前記のような従来の問題点に鑑み、鋭意検討を重ねた結果、ポリベンゾオキサゾール樹脂前駆体の主鎖構造中に屈曲基である 5-アミノイソフタル酸誘導体を共重合し、5-アミノイソフタル酸誘導体中には 3 次元架橋可能な官能基、もしくはアミノ基保護基を導入することで、ポリベンゾオキサゾール樹脂前駆体が水銀ランプの i 線透過性に優れ、有機溶剤に対し溶解性を保持し、その後、加熱することにより通常の縮合反応（脱水閉環反応）に加えて、3 次元架橋反応が起こり、耐熱性、耐薬品性、高温耐フラックス性の高い樹脂に変換することで、本発明の目標を満たし得ることを見出し、本発明を完成するに至った。

【 0 0 1 1 】

即ち本発明の第1は、一般式（A）で表わされる構造を有する、ポリベンゾオキサゾール樹脂前駆体である。

【0 0 1 2】

【化1】

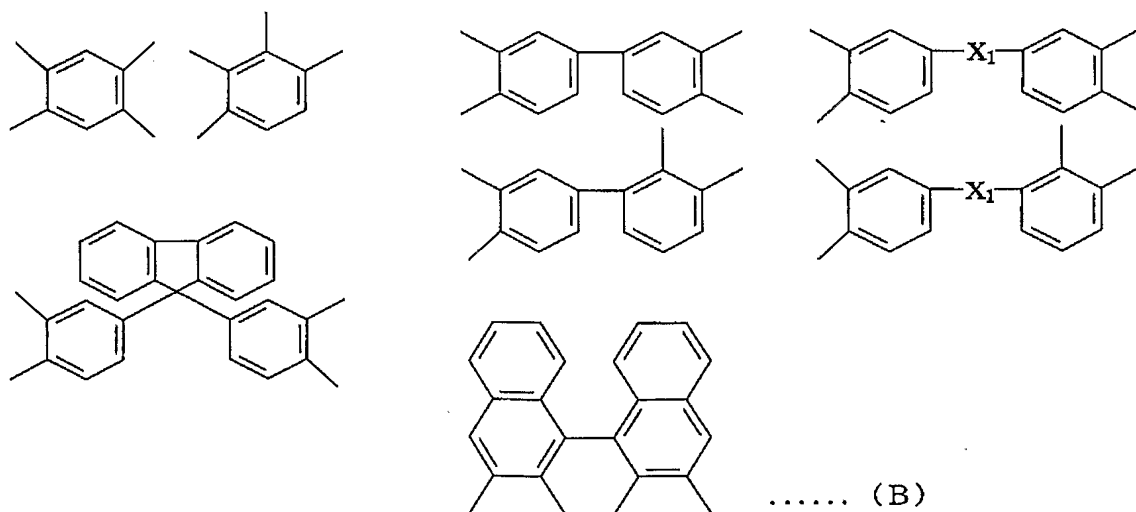


【 0 0 1 3 】

(式中、 m 及び n は、 $m > 0$ 、 $n \geq 0$ 、 $2 \leq m + n \leq 1000$ 、及び $0.05 \leq m / (m + n) \leq 1$ を満たす整数である。また、繰り返し単位の配列は、ブロック的であってもランダム的であっても構わない。式中の X は、下式(B)で表される基の中から選ばれる少なくとも1つの4価の有機基、式中の Y は、下式(C)で表される基の中から選ばれる少なくとも1つの2価の有機基、式中の Z は、下式(D)で表される基の中から選ばれる少なくとも1つの2価の基を示す。)

【 0 0 1 4 】

【化2】



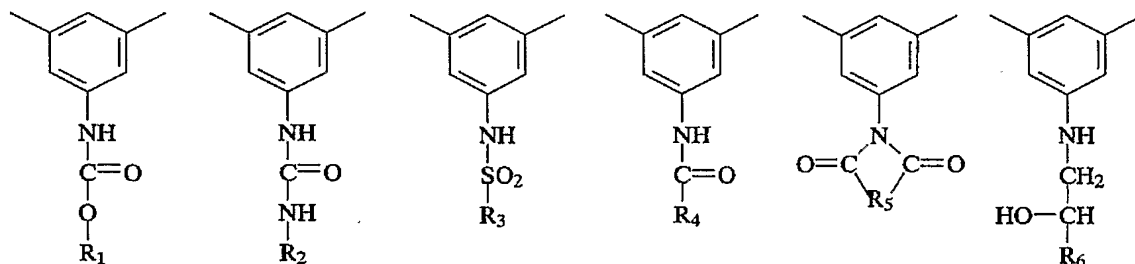
【0015】

(式中、X₁は下式(E)で表される基中から選ばれる2価の有機基を示す。なお、式中

の芳香族環上の水素原子は、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、*t*-ブチル基、フッ素原子、及びトリフルオロメチル基からなる群の中から選ばれる、少なくとも1個の基で置換されていても良い。)

【0016】

【化3】



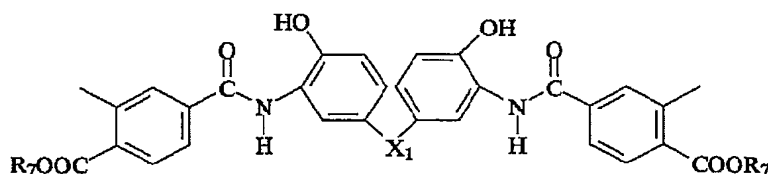
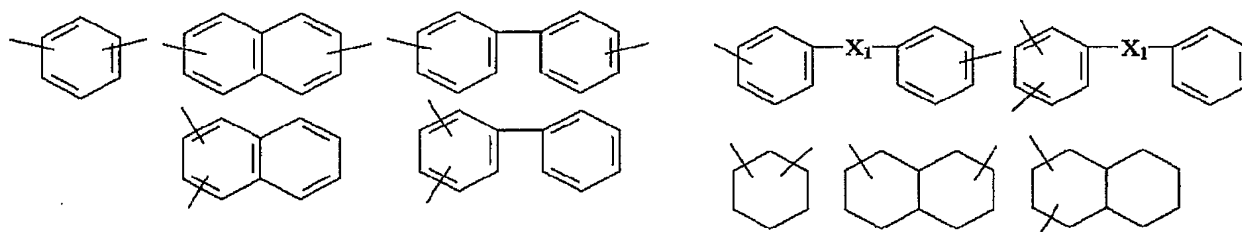
..... (C)

【0017】

(式中、 R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_6 は1価の有機基であり、 R_5 は2価の有機基である。また、式中の芳香族環上の水素原子は、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、*t*-ブチル基、フッ素原子、及びトリフルオロメチル基からなる群の中から選ばれる、少なくとも1個の基で置換されていても良い。)

【0018】

【化4】



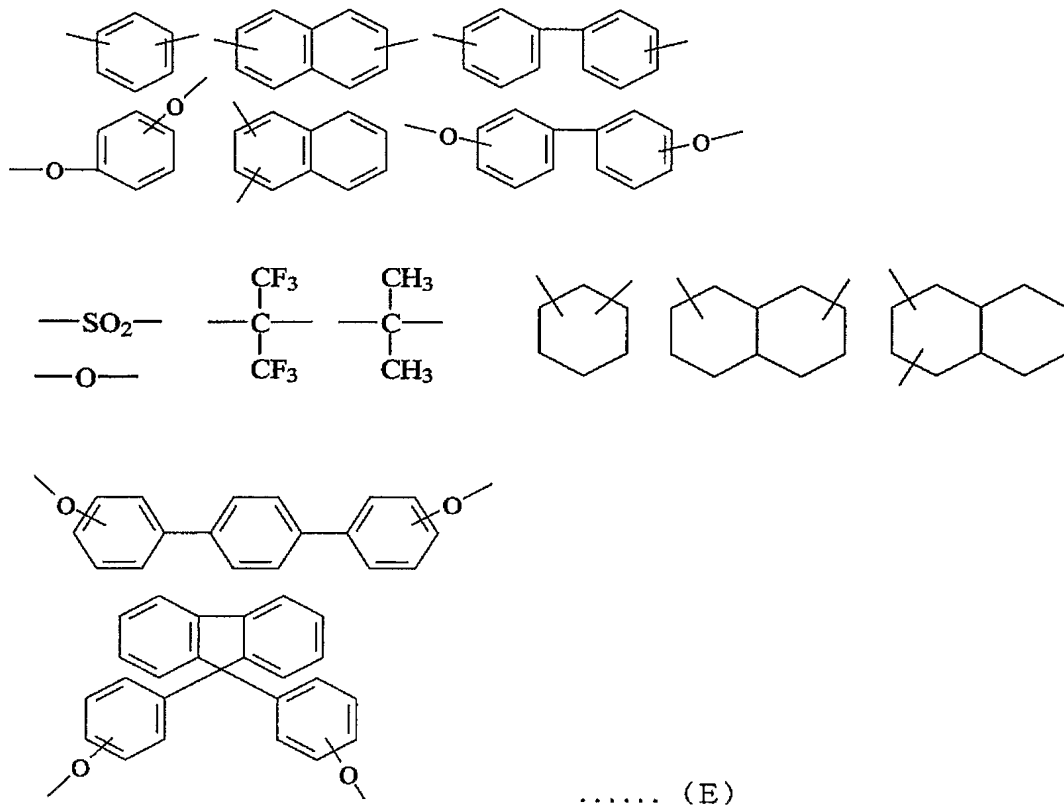
..... (D)

【0019】

(式中、 R_7 は1価の有機基であり、 X_1 は下式 (E) で表される基中から選ばれる2価の有機基を示す。なお、式中の芳香族環上の水素原子は、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、*t*-ブチル基、フッ素原子、及びトリフルオロメチル基からなる群の中から選ばれる、少なくとも1個の基で置換されていても良い。)

【0020】

【化 5】



【0021】

(式中の芳香族環上の水素原子は、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、*t*-ブチル基、フッ素原子、及びトリフルオロメチル基からなる群の中から選ばれる、少なくとも1個の基で置換されていても良い。)

【0022】

本発明の第2は、上述のポリベンゾオキサゾール樹脂前駆体、ナフトキノンジアジド基を有する光学活性化合物、及び有機溶媒を含むポジ型感光性樹脂組成物である。

本発明の第3は、上述のポジ型感光性樹脂組成物を基板上に塗布し、得られた塗膜をマスクを介して活性光線で露光するか、または化学線を直接照射した後、露光部または化学線照射部を現像液により溶出除去し、次いで得られたポジ型レリーフパターンを150～400℃で加熱することを特徴とする、硬化レリーフパターンの製造方法である。

本発明の第4は、上述の製造方法により得られる硬化レリーフパターン層を有してなる半導体装置である。

【発明の効果】

【0023】

本発明のポリベンゾオキサゾール樹脂前駆体、及び該前駆体を含むポジ型感光性樹脂組成物は、水銀ランプの*i*線に対して優れた透明性があることで*i*線を露光波長とする露光機でもリソグラフィーが可能であり、有機溶媒に対する優れた溶解性を示し、加熱硬化後のポリベンゾオキサゾール樹脂は耐熱性、耐薬品性、耐フラックス性に優れるという効果を有する。また、該ポリベンゾオキサゾール樹脂からなる耐熱性レリーフパターンの製造方法、及び該レリーフパターンを有する半導体装置を提供可能とする。

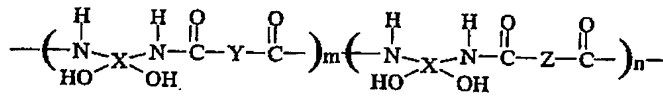
【発明を実施するための最良の形態】

【0024】

本発明のポリベンゾオキサゾール樹脂前駆体は、一般式(A)で表わされる構造を有する、ポリアミドである。

【 0 0 2 5 】

【化 6】



..... (A)

【 0 0 2 6 】

(式中、 m 及び n は、 $m > 0$ 、 $n \geq 0$ 、 $2 \leq m + n \leq 1000$ 、及び $0.05 \leq m / (m + n) \leq 1$ を満たす整数である。また、繰り返し単位の配列は、ブロック的であってもランダム的であっても構わない。)

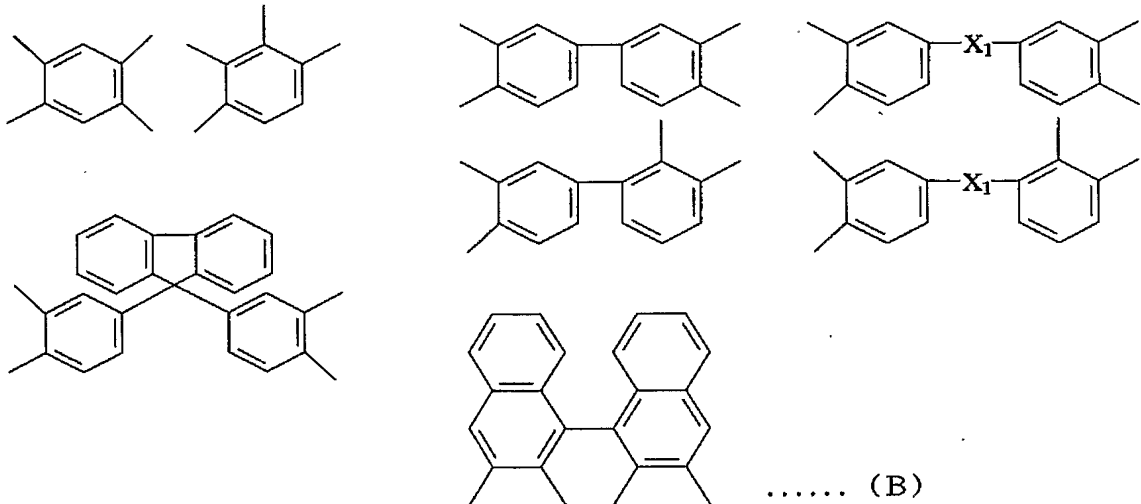
該ポリベンゾオキサゾール樹脂前駆体は、後述するビスアミノフェノール化合物 X (OH)₂ (NH_2)₂ と、後述するジカルボン酸 Y (COOH)₂、あるいは前記ジカルボン酸 Y (COOH)₂ と後述するジカルボン酸 Z (COOH)₂ とを、酸クロライド法、活性化エステル法、ポリリン酸やジシクロヘキシルカルボジイミド等の脱水縮合剤の存在下での縮合反応等の周知の方法により得ることが出来る。

【 0 0 2 7 】

前記式(A)において、Xは下式(B)で表される基の中から選ばれる少なくとも1つの4価の有機基である。

【 0 0 2 8 】

【化 7】



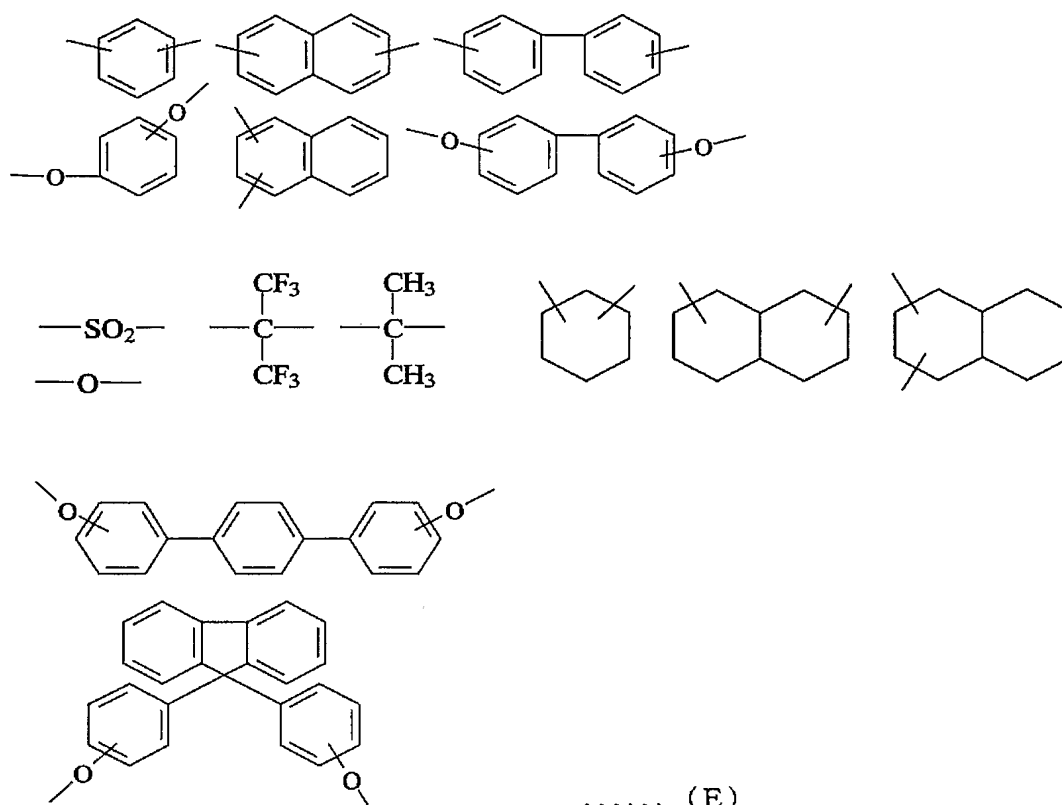
..... (B)

【 0 0 2 9 】

(式中、X₁は下式(E)で表される基中から選ばれる2価の有機基を示す。なお、式中の芳香族環上の水素原子は、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基、フッ素原子、及びトリフルオロメチル基からなる群の中から選ばれる、少なくとも1個の基で置換されていても良い。)

【 0 0 3 0 】

【化 8】



【0031】

(式中の芳香族環上の水素原子は、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、*t*-ブチル基、フッ素原子、及びトリフルオロメチル基からなる群の中から選ばれる、少なくとも1個の基で置換されていても良い。)

【0032】

式 (B) で表される4価の有機基を有するビスアミノフェノール化合物 $X(OH)_2(NH_2)_2$ としては、2, 4-ジアミノレゾルシノール、4, 6-ジアミノレゾルシノール、2, 2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル)プロパン、3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジヒドロキシビフェニル、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジヒドロキシビフェニル、9, 9-ビス(4-(4-アミノ-3-ヒドロキシ)フェノキシ)フェニルフルオレン、9, 9-ビス(4-(3-アミノ-4-ヒドロキシ)フェノキシ)フェニルフルオレン、9, 9-ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシ)フェニルフルオレン、9, 9-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシ)フェニルフルオレン、3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、2, 2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシ-2-トリフルオロメチルフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシ-2-トリフルオロメチルフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシ-5-トリフルオロメチルフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシ-5-トリフルオロメチルフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシ-6-トリフルオロメチルフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシ-6-トリフルオロメチルフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシ-2-トリフルオロメチルフェニル)ヘキサフルオロプロパ

ン、2, 2-ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシ-2-トリフルオロメチルフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシ-5-トリフルオロメチルフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシ-5-トリフルオロメチルフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシ-6-トリフルオロメチルフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシ-6-トリフルオロメチルフェニル)ヘキサフルオロプロパン、3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジヒドロキシ-2, 2'-ビス(トリフルオロメチル)ビフェニル、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジヒドロキシ-2, 2'-ビス(トリフルオロメチル)ビフェニル、3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジヒドロキシ-5, 5'-ビス(トリフルオロメチル)ビフェニル、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジヒドロキシ-5, 5'-ビス(トリフルオロメチル)ビフェニル、3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジヒドロキシ-6, 6'-ビス(トリフルオロメチル)ビフェニル、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジヒドロキシ-6, 6'-ビス(トリフルオロメチル)ビフェニル等が挙げられる。

【0033】

これらの中でも、感光性樹脂組成物とする場合は、2, 2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、及び3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジヒドロキシ-ビフェニルスルホンが、i 線透過性、希薄アルカリ水溶液への溶解性の点から好ましい。本発明のポリベンゾオキサゾール樹脂前駆体を製造するにあたって、これらのビスアミノフェノール化合物X (OH)₂ (NH₂)₂ は単独で用いてもよく、また2種類以上組み合わせ使用してもよい。

【0034】

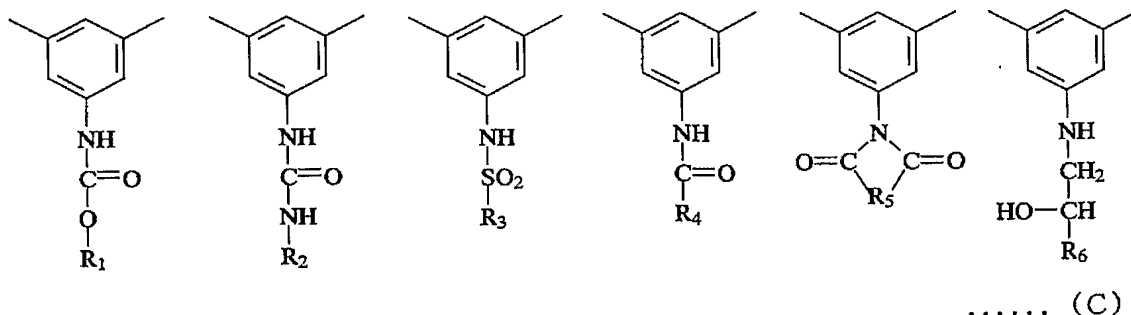
また、4価の有機基を有するビスアミノフェノール化合物の代わりに、一部基材との接着性を高めるためにケイ素原子を有するジアミンを共重合しても良い。好ましいジアミンとしては、ビス(4-アミノフェニル)ジメチルシラン、ビス(4-アミノフェニル)テトラメチルシロキサン、ビス(p-アミノフェニル)テトラメチルジシロキサン、ビス(γ-アミノプロピル)テトラメチルジシロキサン、1, 4-ビス(γ-アミノプロピルジメチルシリル)ベンゼン、ビス(4-アミノブチル)テトラメチルジシロキサン、ビス(γ-アミノプロピル)テトラフェニルジシロキサン等が挙げられる。

【0035】

前記式(A)において、Yは下式(C)で表される基の中から選ばれる少なくとも1つの2価の有機基である。

【0036】

【化9】



【0037】

(式中、R₁, R₂, R₃, R₄, R₆ は1価の有機基であり、R₅ は2価の有機基である。また、式中の芳香族環上の水素原子は、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基、フッ素原子、及びトリフルオロメチル基からなる群の中から選ばれる、少なくとも1個の基で置換されていても良い。)

【0038】

式 (C) で表される 2 価の有機基を有するジカルボン酸 Y (COOH)₂ は、具体的には、5-アミノイソフタル酸誘導体である。該誘導体は以下の 3 つの系に分けることができる。

系 1 の誘導体は、5-アミノイソフタル酸のアミノ基と熱架橋基を有する酸クロライド、酸無水物、イソシアネート、又はエポキシ化合物等とを反応させることで、5-アミノイソフタル酸のアミノ基に熱架橋基を導入した化合物である。

【0039】

該熱架橋基としては、150度～400度の範囲で自己架橋反応もしくはフェノール化合物と架橋反応を起こすものが望ましく、ノルボルネン基、グリシジル基、シクロヘキセン基、エチニル基、アリル基、アルデヒド基、ベンゾシクロブテン基、フルフラール基、グアナミン基が好ましい例としてあげられる。

【0040】

該熱架橋基を有する酸クロライド、酸無水物、イソシアネート、又はエポキシ化合物としては、具体的には、5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸無水物、エキソ-3, 6-エポキシ-1, 2, 3, 6-テトラヒドロフタル酸無水物、3-エチニル-1, 2-フタル酸無水物、4-エチニル-1, 2-フタル酸無水物、シス-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸無水物、1-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸無水物、マレイン酸無水物、3-シクロヘキセン-1-カルボン酸クロライド、無水エンドメチレンテトラヒドロフタル酸、メチルエンドメチレンテトラヒドロフタル酸無水物、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、3-イソプロペニル- α , α -ジメチルベンジルイソシアネート、及びアリルグリシジルエーテル等があげられる。

【0041】

系 2 の誘導体は、5-アミノイソフタル酸のアミノ基をウレタン型保護基、アシル型保護基、アルキル型保護基、シリコン型保護基、又はウレア型保護基等で保護した化合物である。この保護基はポリベンゾオキサゾール前駆体を加熱によって閉環させる工程で脱離し、アミノ基が再生するものを選択する。再生したアミノ基は、ポリマー主鎖の一部、または末端部と架橋反応を起こす。

【0042】

ウレタン型保護基としては、ベンジルオキシカルボニル基、メチルオキシカルボニル基、エチルオキシカルボニル基、プロピルオキシカルボニル基、イソブチルオキシカルボニル基、*t*-ブチルオキシカルボニル基、*p*-ニトロベンジルオキシカルボニル基、*p*-メトキシベンジルオキシカルボニル基、イソボルニルベンジルオキシカルボニル基、及び *p*-ビフェニルイソプロピルベンジルオキシカルボニル基などがあげられる。

アシル型保護基としては、ホルミル基、フタロイル基、ジチアスクシノイル基、トシル基、メシル基、*o*-ニトロフェニルスルフェニル基、*o*-ニトロピリジンスルフェニル基、及びジフェニルホスフィニル基などがあげられる。

【0043】

アルキル型保護基としては、トリフェニルメチル基、及び 2-ベンゾイル-1-メチルビニル基などがあげられる。

シリコン型保護基としては、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、*t*-ブチルジメチルシリル基、及び *t*-ブチルジフェニルシリル基などがあげられる。

ウレア型保護基としては、5-アミノイソフタル酸と各種モノイソシアネート化合物とを反応させれば良い。該モノイソシアネート化合物としては、イソシアナ酸フェニルエステル、イソシアナ酸 *n*-ブチルエステル、イソシアナ酸 *n*-オクタデシルエステル、及びイソシアナ酸 *o*-トリルエステルなどがあげられる。

【0044】

系 3 の誘導体は、5-アミノイソフタル酸のアミノ基をジカルボン酸無水物と反応させた化合物である。

ジカルボン酸無水物としては、1, 2-フタル酸無水物、及びシス-1, 2-シクロヘキサジカルボン酸無水物などがあげられる。

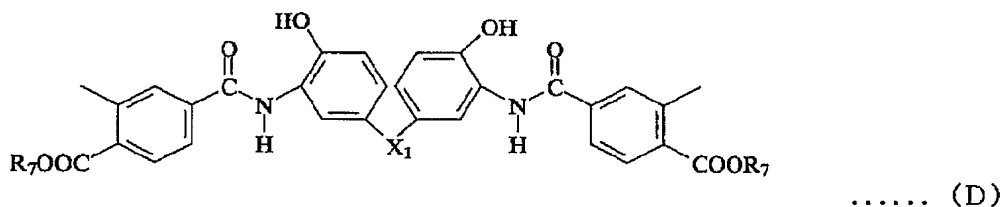
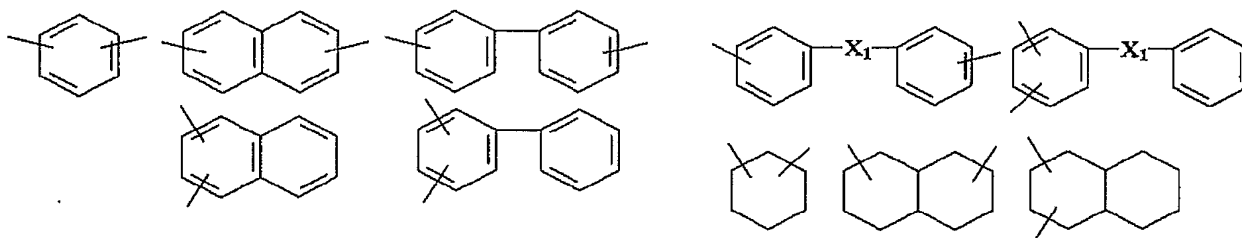
本発明のポリベンゾオキサゾール樹脂前駆体を製造するにあたって、これらのジカルボン酸 Y (COOH)₂ は単独で用いてもよく、また 2 種類以上組み合わせて使用してもよい。

【0045】

前記式 (A) において、Z は下式 (D) で表される基の中から選ばれる少なくとも 1 つの 2 価の有機基である。

【0046】

【化10】

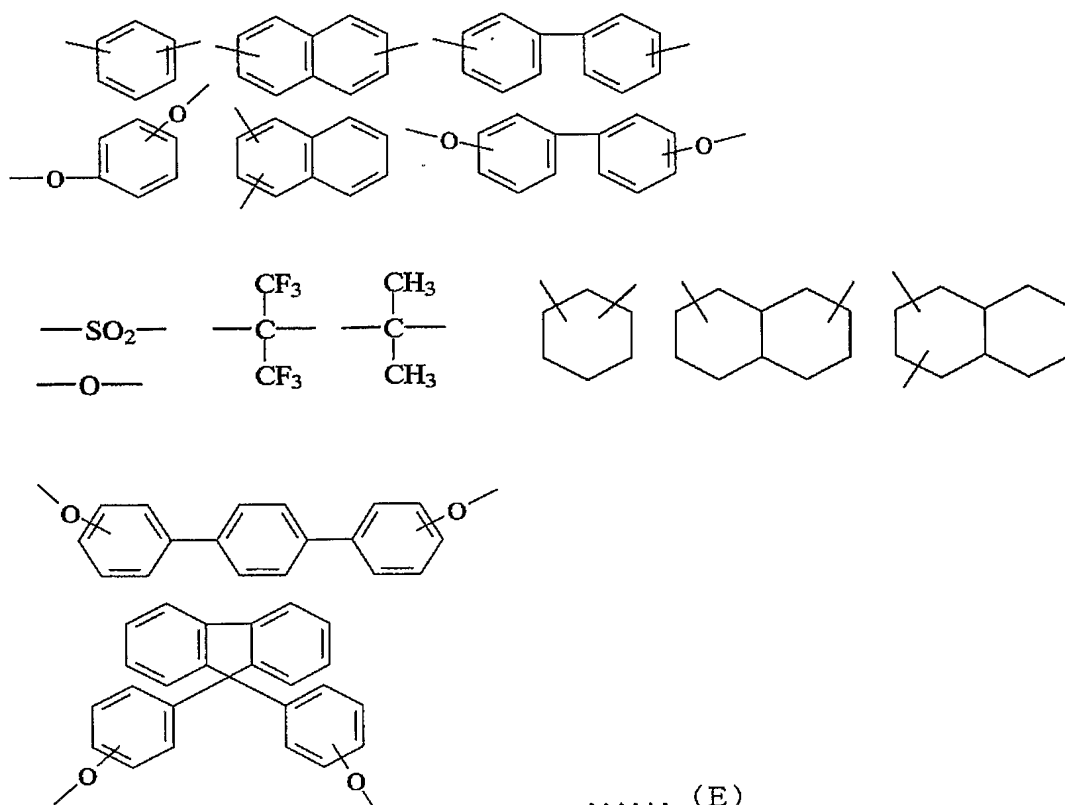


【0047】

(式中、R₇ は 1 価の有機基であり、X₁ は下式 (E) で表される基中から選ばれる 2 価の有機基を示す。なお、式中の芳香族環上の水素原子は、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基、フッ素原子、及びトリフルオロメチル基からなる群の中から選ばれる、少なくとも 1 個の基で置換されていても良い。)

【0048】

【化 11】



【0049】

(式中の芳香族環上の水素原子は、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基、フッ素原子、及びトリフルオロメチル基からなる群の中から選ばれる、少なくとも1個の基で置換されていても良い。)

【0050】

式(D)で表される2価の有機基を有するジカルボン酸Z(COOH)₂の例としては、イソフタル酸、テレフタル酸、4,4'-ビフェニルジカルボン酸、3,4'-ビフェニルジカルボン酸、3,3'-ビフェニルジカルボン酸、1,4-ナフタレンジカルボン酸、2,3-ナフタレンジカルボン酸、1,5-ナフタレンジカルボン酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、4,4'-スルホニルビス安息香酸、3,4'-スルホニルビス安息香酸、3,3'-スルホニルビス安息香酸、4,4'-オキシビス安息香酸、3,4'-オキシビス安息香酸、3,3'-オキシビス安息香酸、2,2'-ビス(4-カルボキシフェニル)プロパン、2,2'-ビス(3-カルボキシフェニル)プロパン、2,2'-ビス(4-カルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2,2'-ビス(3-カルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2,2'-ジメチル-4,4'-ビフェニルジカルボン酸、3,3'-ジメチル-4,4'-ビフェニルジカルボン酸、2,2'-ジメチル-3,3'-ビフェニルジカルボン酸、2,2'-ビス(トリフルオロメチル)-4,4'-ビフェニルジカルボン酸、3,3'-ビス(トリフルオロメチル)-4,4'-ビフェニルジカルボン酸、2,2'-ビス(トリフルオロメチル)-3,3'-ビフェニルジカルボン酸、9,9'-ビス(4-(4-カルボキシフェノキシ)フェニル)フルオレン、9,9'-ビス(4-(3-カルボキシフェノキシ)フェニル)フルオレン、4,4'-ビス(4-カルボキシフェノキシ)ビフェニル、4,4'-ビス(3-カルボキシフェノキシ)ビフェニル、3,4'-ビス(4-カルボキシフェノキシ)ビフェニル、3,4'-ビス(3-カルボキシフェノキシ)ビフェニル、3,3'-ビス(4-カルボキシフェノキシ)ビフェニル、3,3'-ビス(3-カルボキシフェノキシ)ビフェニル、4,4'-ビス(4-カルボキシフェノキシ)-p-ターフェニル、

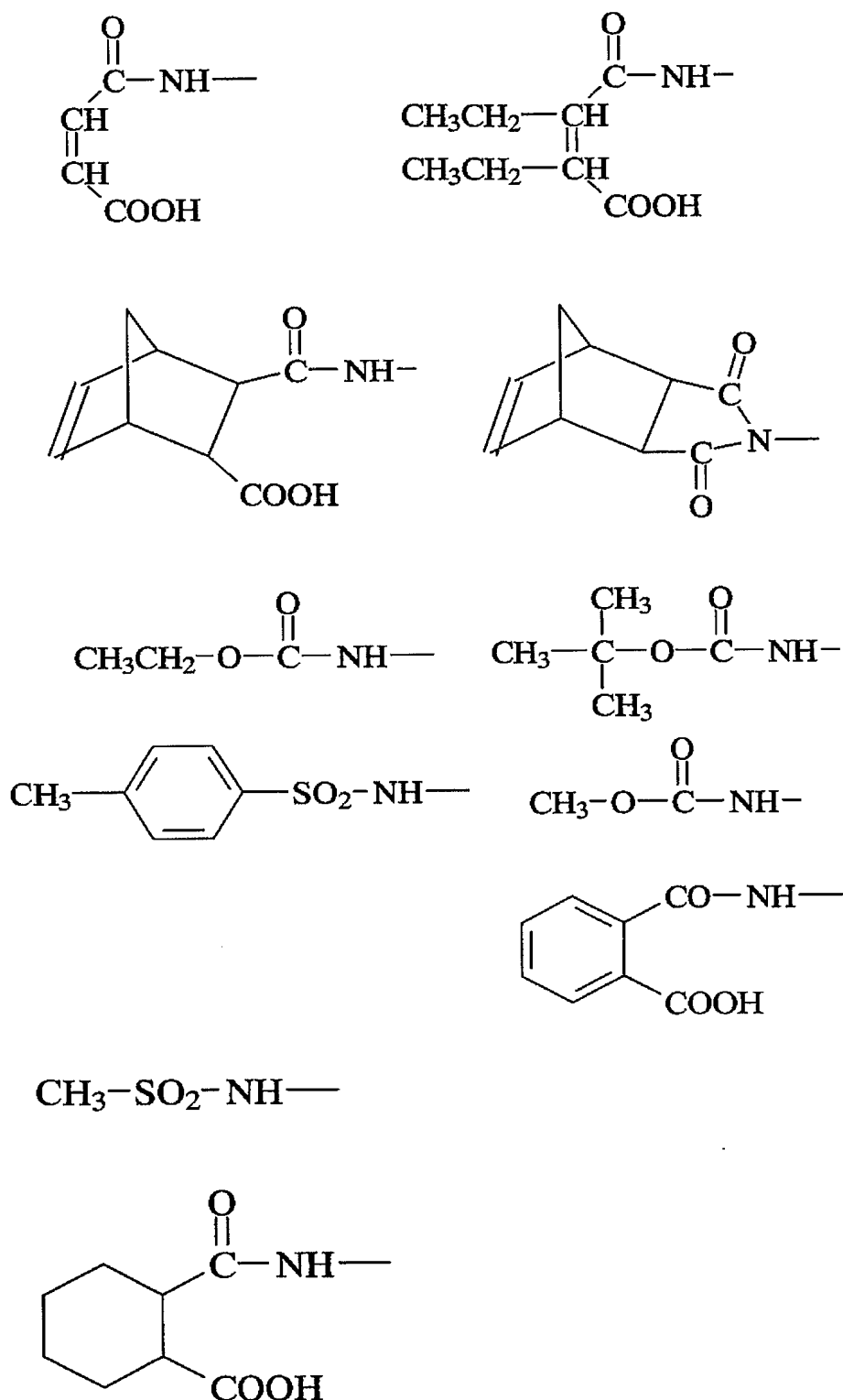
4, 4'-ビス(4-カルボキシフェノキシ)-m-ターフェニル、3, 4'-ビス(4-カルボキシフェノキシ)-p-ターフェニル、3, 3'-ビス(4-カルボキシフェノキシ)-p-ターフェニル、3, 4'-ビス(4-カルボキシフェノキシ)-m-ターフェニル、3, 3'-ビス(4-カルボキシフェノキシ)-m-ターフェニル、4, 4'-ビス(3-カルボキシフェノキシ)-p-ターフェニル、4, 4'-ビス(3-カルボキシフェノキシ)-m-ターフェニル、3, 4'-ビス(3-カルボキシフェノキシ)-p-ターフェニル、3, 3'-ビス(3-カルボキシフェノキシ)-p-ターフェニル、3, 4'-ビス(3-カルボキシフェノキシ)-m-ターフェニル、3, 3'-ビス(3-カルボキシフェノキシ)-m-ターフェニル、3-フルオロイソフタル酸、2-フルオロイソフタル酸、2-フルオロテレフタル酸、2, 4, 5, 6-テトラフルオロイソフタル酸、2, 3, 5, 6-テトラフルオロテレフタル酸、5-トリフルオロメチルイソフタル酸等が挙げられる。これらの中でも、感光性樹脂組成物とする場合は、イソフタル酸、及び4, 4'-オキシビス安息香酸がi線透過性、希薄アルカリ水溶液への溶解性の点から好ましい。本発明のポリベンゾオキサゾール樹脂前駆体を製造するにあたって、これらのジカルボン酸Z(COOH)₂は単独で用いてもよく、また2種類以上組み合わせて使用してもよい。

【0051】

さらに、前記一般式(A)で示される構造を有するポリベンゾオキサゾール樹脂前駆体において、その末端基を特定の有機基で封止することも本発明の範囲に含まれる。このような封止基としては、例えば、特開平5-197153号公報に記載されている有機基が挙げられ、これらで封止した場合、加熱硬化後の硬化レリーフパターンの機械物性や形状が良好となることが期待される。このような封止基のうちの好適例としては、以下のものが挙げられる。

【0052】

【化12】



【0053】

本発明のポリベンゾオキサゾール樹脂前駆体の製造方法として、酸クロライド法を例として説明する。酸クロライド法では、使用する酸クロライドは、まず、N,N-ジメチルホルムアミド、ピリジン等の触媒存在下で、ジカルボン酸と過剰量の塩化チオニルとを反応させ、過剰の塩化チオニルを加熱及び減圧により留去した後、残さをヘキサン、トルエン等の溶媒で再結晶することにより得ることができる。このようにして製造したジカルボン

酸ジクロライドを、ビスアミノフェノール化合物と共に、通常N-メチル-2-ピロリドン、又はN, N-ジメチルアセトアミド等の極性溶媒に溶解し、トリエチルアミン、又はピリジン等の酸受容剤存在下で、室温ないし-30℃で反応させることにより、ポリベンゾオキサゾール樹脂前駆体を得ることが出来る。

【0054】

前記ビスアミノフェノール化合物X(OH)₂(NH₂)₂の少なくとも1種と、前記ジカルボン酸Y(COOH)₂の少なくとも1種とを、用いることにより得られたポリベンゾオキサゾール樹脂前駆体の繰り返し単位の配列は、ブロック的であってもランダム的好い。また、ジカルボン酸Y(COOH)₂由来の繰り返し単位と、ジカルボン酸Z(COOH)₂由来の繰り返し単位の配列は、ブロック的であってもランダム的好い。この場合、異種ビスアミノフェノール化合物又は異種ジカルボン酸を同時に反応溶液に加えると、繰り返し単位はランダム的配列になり、異種ビスアミノフェノール化合物又は異種ジカルボン酸を時間差をおいて反応溶液に加えるか、又は通常の反応操作で得られるポリベンゾオキサゾール樹脂前駆体反応溶液を2種以上混合させることにより、繰り返し単位の配列はブロック的になる。

【0055】

本発明のポリベンゾオキサゾール樹脂前駆体は、加熱することにより縮合反応及び架橋反応を生じさせ、架橋したポリベンゾオキサゾール樹脂を得ることができる。式(A)で示した構造中のm及びnは、その合計が2~1000までの整数であるが、好ましくは、5~100までとするのが良い。ここで、mとnの合計が1001以上の場合は、有機溶媒への溶解性が低く取り扱いが非常に困難になるため好ましくない。

また、m及びnは $0.05 \leq (m/(m+n)) \leq 1$ を満たす整数であるが、好ましくは、 $0.1 \leq (m/(m+n)) \leq 1$ とするのがよい。ここで、 $(m/(m+n))$ の値が0.05未満の場合は架橋反応の割合が少ないため、耐熱性向上の効果が小さくなる。

【0056】

また、本発明のポリベンゾオキサゾール樹脂前駆体と、熱架橋反応しないタイプの公知のポリベンゾオキサゾール樹脂前駆体とを組み合わせ、相互侵入網目構造とすることによっても、同様に高耐熱性の樹脂を得ることが可能である。

上記ポリベンゾオキサゾール樹脂前駆体は、そのまま有機溶媒に溶解させて熱硬化性樹脂組成物とし、該組成物の塗布により得た塗膜を150~400℃で加熱することによって硬化させて、耐熱性、及び耐薬品性の高いポリベンゾオキサゾール樹脂膜を得るために使用することもできるが、i線透過性が良好であるという特徴を生かして感光性樹脂組成物として使用することもできる。

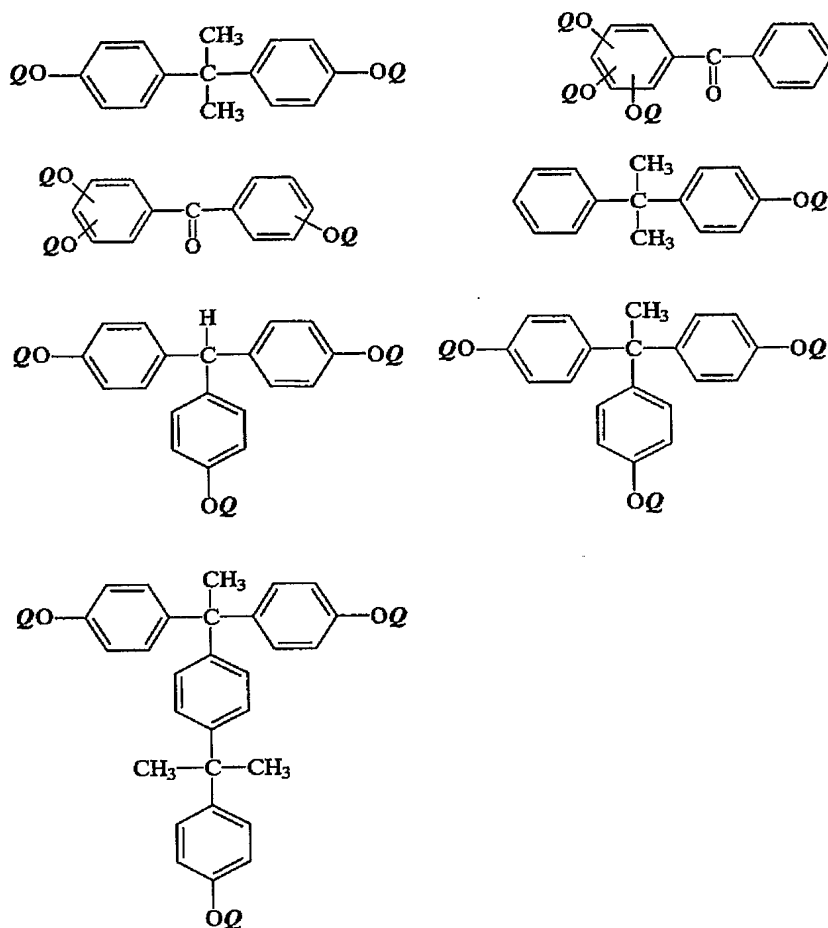
【0057】

本発明のポジ型感光性樹脂組成物は、上記のポリベンゾオキサゾール樹脂前駆体と光活性成分とを有機溶媒に溶解させることにより得ることができる。

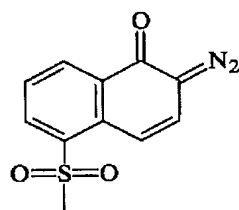
このような光活性成分(以下、「PAC」ともいう。)としては、感光性ジアゾキノ化合物があげられる。具体的には、1, 2-ベンゾキノンジアジド、あるいは1, 2-ナフトキノンジアジド構造を有する化合物であり、米国特許第2, 772, 972号、同第2, 797, 213号、同第3, 669, 658号等により公知の物質である。このような化合物の好ましい例としては、下記のものが挙げられる。

【0058】

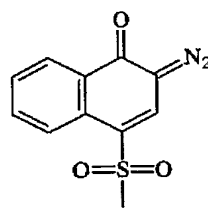
【化13】



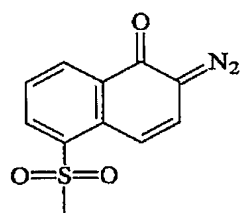
(式中Qは、水素原子、および



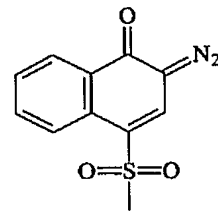
又は



から選ばれ、各化合物において、それぞれ少なくとも1個は、



又は



のいずれかである。)

【0059】

ポリベンゾオキサゾール樹脂前駆体に対するPACの配合量は、該樹脂前駆体100質量部に対し、PAC1～100質量部が好ましく、5～50質量部がより好ましく、10

～30質量部が特に好ましい。PACの配合量が1質量部未満だと光パターンニング性が不良になりやすく、また現像時の膜減りも大きくなる。逆に100質量部を超えると現像時に残渣が発生し良好なパターンが得られず、加熱硬化後形成される硬化レリーフパターンの引張り伸び率が著しく低下する。

【0060】

本発明のポジ型感光性樹脂組成物においてはポリベンゾオキサゾール樹脂前駆体とPACとを有機溶媒に溶解し、ワニス状にし、感光性樹脂組成物として使用する。このような有機溶媒としては、N-メチル-2-ピロリドン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、 γ -ブチロラクトン、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルフォキシド、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸ブチル、メチル-1,3-ブチレングリコールアセテート、1,3-ブチレングリコール-3-モノメチルエーテル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、及びメチル-3-メトキシプロピオネート等を、単独または混合して使用できる。これらの溶媒のうち、非アミド系溶媒がフォトレジストなどへの影響が少ない点から好ましく、 γ -ブチロラクトンが特に好ましい。

【0061】

本発明のポジ型感光性樹脂組成物には、必要に応じて従来から感光性樹脂組成物の添加剤として公知の染料、界面活性剤、安定剤、基板との密着性を高めるための接着助剤、溶解促進剤を添加することも可能である。

上記添加剤について更に具体的に述べると、染料としては、メチルバイオレット、クリスタルバイオレット、マラカイトグリーン等があげられる。

また、界面活性剤としては、ポリプロピレングリコール、またはポリオキシエチレンラウリルエーテル等のポリグリコール類、あるいはその誘導体からなる非イオン系界面活性剤、フロラード（商品名、住友3M社製）、メガファック（商品名、大日本インキ化学工業社製）、あるいはスルフロン（商品名、旭硝子社製）等のフッ素系界面活性剤、KP341（商品名、信越化学工業社製）、DBE（商品名、チッソ社製）、グラノール（商品名、共栄社化学社製）等の有機シロキサン界面活性剤が挙げられる。

接着助剤としては、アルキルイミダゾリン、酪酸、ポリヒドロキシシスチレン、ポリビニルメチルエーテル、 ϵ -ブチルノボラック、エポキシシラン、エポキシポリマー、および各種シランカップリング剤が挙げられる。

【0062】

シランカップリング剤の具体的な好ましい例としては、3-メタクリロキシプロピルトリアルコキシシラン、3-メタクリロキシプロピルジアルコキシアルキルシラン、3-グリシドキシプロピルトリアルコキシシラン、3-グリシドキシプロピルジアルコキシアルキルシラン、3-アミノプロピルトリアルコキシシラン又は3-アミノプロピルジアルコキシアルキルシランと酸無水物又は酸二無水物の反応物、3-アミノプロピルトリアルコキシシラン又は3-アミノプロピルジアルコキシアルキルシランのアミノ基をウレタン基やウレア基に変換したものが挙げられる。この際のアルキル基としてはメチル基、エチル基、ブチル基などが、酸無水物としてはマレイン酸無水物、フタル酸無水物などが、酸二無水物としてはピロメリット酸二無水物、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、4,4'-オキシジフタル酸二無水物などが、ウレタン基としては ϵ -ブトキシカルボニルアミノ基などが、ウレア基としてはフェニルアミノカルボニルアミノ基などが挙げられる。

【0063】

また、溶解促進剤としては、フェノール性水酸基を有する化合物が好ましく、例えば、ビスフェノール、あるいはMtrisPC、MtetraPC等の直鎖状フェノール化合物（本州化学工業社製）、TrisP-HAP、TrisP-PHBA、TrisP-PA等の非直鎖状フェノール化合物（本州化学工業社製）、ジフェニルメタンのフェニル基

の水素原子 2～5 個を水酸基に置換した化合物、3, 3-ジフェニルプロパンのフェニル基の水素原子 1～5 個を水酸基に置換した化合物、2, 2-ビス-(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパンと 5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸無水物の 1 対 2 反応物、ビス-(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)スルホンと 1, 2-シクロヘキシルジカルボン酸無水物の 1 対 2 反応物などを挙げることができる。

【0064】

本発明の硬化レリーフパターンの製造方法には、上記のポジ型感光性樹脂組成物が使用され、以下の工程で行われる。

まず、該組成物を半導体ウェハーに塗布する。その時には、樹脂と基板との接着性を高める目的で、あらかじめシランカップリング剤等の接着助剤を前塗布しておいても良い。その塗布方法としては、スピナーを用いる回転塗布、スプレーコーターを用いた噴霧塗布、浸漬、印刷、ロールコーティング等が挙げられる。これらのなかでも、回転塗布法の場合は、スピナーの回転数を変更することにより容易に膜厚を制御することができるので好ましい。ポジ型感光性樹脂組成物の塗布厚は、最終硬化後の膜厚が 0.1～20 μm となるように設定する。

【0065】

次に、60～135℃でプリバークして塗膜を乾燥後、マスクを介して、あるいは直接、所望のパターン形状に化学線照射する。化学線としては、X線、電子線、紫外線、可視光線等が使用できるが、200～500 nmの波長のものが好ましい。露光機としては通常コンタクトアライナーやステッパーが使用される。

次に照射部を現像液で溶解除去することにより、ポジ型レリーフパターンを得ることができる。

ここで用いられる現像液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ類、エチルアミン、*n*-プロピルアミン等の第1アミン類、ジエチルアミン、ジ-*n*-プロピルアミン等の第2アミン類、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第3アミン類、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド等の第4級アンモニウム塩等のアルカリ類の水溶液、及びこれにメタノール、エタノール等のアルコール類や界面活性剤を適量添加した水溶液を好適に使用することができる。現像方法としては、スプレー、パドル、浸漬、超音波等の方式が可能である。

【0066】

次に、現像によって形成したポジ型レリーフパターンをリンスするが、リンス液としては蒸留水を使用するのが好ましい。次に250～400℃で加熱処理を行うことにより、脱水環化反応に加えて、架橋反応が起こり、架橋ポリベンゾオキサゾール樹脂からなる耐熱性、耐薬品性に優れた硬化レリーフパターンを得ることができる。

このようにして得られた硬化レリーフパターンは、半導体装置の製造工程において、半導体保護膜や絶縁膜として使用することにより、半導体装置を製造するのに好適に使用することができる。

【実施例】

【0067】

以下、実施例により本発明を具体的に説明する。

「実施例 1」

1 リットル 3 口フラスコに 5-アミノイソフタル酸 18.12 g (0.1 mol) を *N*-メチル-2-ピロリドン 200 g、ピリジン 15.8 g (0.2 mol) に溶解し、 γ -ブチロラクトン 36 g に溶解したクロロ蟻酸エチル 11.94 g (0.105 mol) を滴下した。これを、0℃まで氷冷し、 γ -ブチロラクトン 105 g に溶解した塩化チオニル (0.3 mol) 35.69 g を 30 分かけて 10℃を超えないように滴下した。10℃を超えないように氷冷しながら 1 時間攪拌した後、室温に戻し、真空ポンプを用いて、未反応の塩化チオニルと副生物の亜硫酸ガスを留去した。この溶液を反応液 1 とする

。

【0068】

次に、0.5リットル三角フラスコに4, 4'-オキシビス安息香酸ジクロライド29.512g (0.1mol) に γ -ブチロラクトン90gを加えて溶解した。この溶液を反応液2とする。

2リットルセパラブルフラスコに、2, 2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン80.58g (0.22mol) を乾燥したN-メチル-2-ピロリドン283gに溶解し、ピリジン31.6g (0.4mol) を添加した後、0℃に冷却し、反応液1と反応液2を別々の滴下漏斗に移し、反応液1と反応液2を同時に滴下した。滴下終了後、室温に戻し、2時間攪拌した。反応液を10リットルビーカーに移し、反応液に蒸留水5リットルを加えて、生成したポリマーを沈殿させた。上澄みの溶液を除去し、テトラヒドロフラン1.5リットルを加えて再溶解した。さらに、蒸留水5リットルを加えて、生成したポリマーを沈殿させた。上澄みの溶液を除去し、テトラヒドロフラン1.5リットルを加えて再溶解した。この操作をもう一度行ったあと、テトラヒドロフランに置換した陰イオン交換樹脂、陽イオン交換樹脂を充填したカラムに通し、その溶液を蒸留水10リットルに滴下し、沈殿物を濾過により集めて、40℃で48時間真空乾燥することで、ポリベンゾオキサゾール樹脂前駆体(A-1)を得た。ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により測定した該ポリベンゾオキサゾール樹脂前駆体(A-1)のポリスチレン換算重量平均分子量は12000(Mw)であった。GPCの分析条件を以下に記す。

【0069】

カラム: 昭和電工社製 商標名 Shodex 805/804/803 直列

容離液: テトラヒドロフラン 40℃

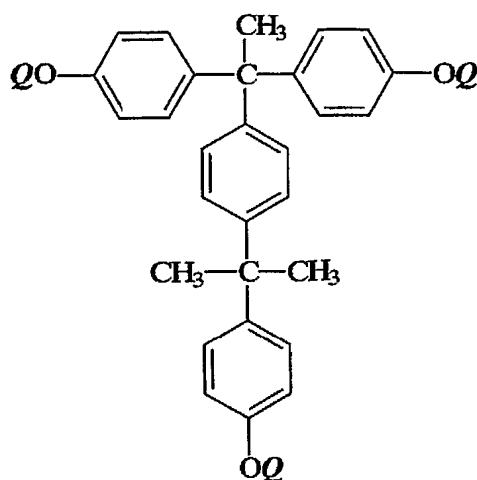
流速: 1.0ml/分

検出器: 昭和電工製 商標名 Shodex RI SE-61

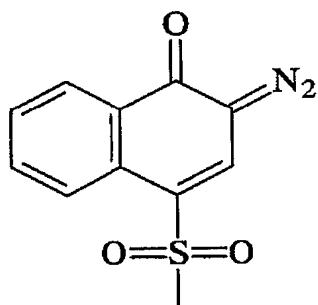
このようにして得られた、ポリベンゾオキサゾール樹脂前駆体(A-1)30gに対し、下記化学式で表される光活性成分(東洋合成社製)6g、パラクミルフェノール(本州化学社製)1.8g、2, 2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパンと5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸無水物の1対2反応物1.5gとを、 γ -ブチロラクトン55gに溶解した後、0.2ミクロンのフィルターで加圧濾過し、ポジ型感光性樹脂組成物(S-1)を得た。

【0070】

【化14】



(式中Qは、水素原子、または



で表される4-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル基のいずれかであり、全Q中に占める4-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル基の割合は58%である。)

【0071】

「実施例2」

実施例1において、クロロ蟻酸エチル11.94g (0.105mol)の代わりに、5-ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸無水物17.24g (0.105mol)を用いた以外は、全て実施例1と同様にして、ポリベンゾオキサゾール樹脂前駆体を得た(A-2)。ただし、5-アミノイソフタル酸と5-ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸無水物の反応には、滴下終了後室温で15時間を要した。反応の終了の時間は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により、原料の5-ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸無水物のピークが完全に無くなったことで確認した。GPCの分析条件を以下に記す。

カラム: 昭和電工社製 商標名 Shodex KF801/801/802直列

容離液: テトラヒドロフラン 40℃

流速: 1.0ml/分

検出器: 日本分光社製 商標名 UV-975

この樹脂のポリスチレン換算重量平均分子量は9500(Mw)であった。実施例1と同様にしてポジ型感光性樹脂組成物(S-2)を得た。

【0072】

「実施例3」

実施例1において、クロロ蟻酸エチル11.94g (0.105mol)の代わりに、トルエンスルホン酸クロライド20.02g (0.105mol)を用いた以外は、全て実

施例 1 と同様にして、ポリベンゾオキサゾール樹脂前駆体を得た (A-3)。この樹脂のポリスチレン換算重量平均分子量は 15000 (Mw) であった。実施例 1 と同様にしてポジ型感光性樹脂組成物 (S-3) を得た。

【0073】

「実施例 4」

実施例 1 において、クロロ蟻酸エチル 11.94 g (0.105 mol) の代わりに、4-エチニル-1,2-フタル酸無水物 18.93 g (0.11 mol) を用いた以外は、全て実施例 1 と同様にして、ポリベンゾオキサゾール樹脂前駆体を得た (A-4)。ただし、5-アミノイソフタル酸と 4-エチニル-1,2-フタル酸無水物の反応には、滴下終了後室温で 15 時間を要した。反応の終了の時間は、実施例 2 と同様にして、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) により、原料の 4-エチニル-1,2-フタル酸無水物のピークが完全に無くなったことで確認した。この樹脂のポリスチレン換算重量平均分子量は 8600 (Mw) であった。実施例 1 と同様にしてポジ型感光性樹脂組成物 (S-4) を得た。

【0074】

「実施例 5」

実施例 1 において、クロロ蟻酸エチル 11.94 g (0.105 mol) の代わりに、o-フタル酸無水物 15.56 g (0.105 mol) を用いた以外は、全て実施例 1 と同様にして、ポリベンゾオキサゾール樹脂前駆体を得た (A-5)。ただし、5-アミノイソフタル酸と o-フタル酸無水物の反応には、滴下終了後室温で 15 時間を要した。反応の終了の時間は、実施例 2 と同様にして、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) により、原料の o-フタル酸無水物のピークが完全に無くなったことで確認した。この樹脂のポリスチレン換算重量平均分子量は 9500 (Mw) であった。実施例 1 と同様にしてポジ型感光性樹脂組成物 (S-5) を得た。

【0075】

「比較例 1」

実施例 1 において、反応液 1 を作製せず、反応液 2 の 4,4'-オキシビス安息香酸ジクロライドの添加量を 54.01 g (0.183 mol) に変更した以外は、全て実施例 1 と同様にして、ポリベンゾオキサゾール樹脂前駆体 (B-1) を得た。この樹脂のポリスチレン換算重量平均分子量は 9500 (Mw) であった。実施例 1 と同様にしてポジ型感光性樹脂組成物 (T-1) を得た。

【0076】

「比較例 2」

実施例 1 において、反応液 1 を作製せず、反応液 2 の 4,4'-オキシビス安息香酸ジクロライドをイソフタル酸ジクロライド 37.15 g (0.183 mol) に変更した以外は、全て実施例 1 と同様にして、ポリベンゾオキサゾール樹脂前駆体 (B-2) を得た。この樹脂のポリスチレン換算重量平均分子量は 10300 (Mw) であった。実施例 1 と同様にしてポジ型感光性樹脂組成物 (T-2) を得た。

【0077】

「比較例 3」

実施例 1 において、反応液 1 を作製せず、反応液 2 の 4,4'-オキシビス安息香酸ジクロライドをテレフタル酸ジクロライド 37.15 g (0.183 mol) に変更した以外は、全て実施例 1 と同様にして、ポリベンゾオキサゾール樹脂前駆体 (B-3) を得た。この樹脂のポリスチレン換算重量平均分子量は 11500 (Mw) であった。実施例 1 と同様にしてポジ型感光性樹脂組成物を得ようとしたが、該樹脂は γ -ブチロラクトンや N-メチル-2-ピロリドンにも溶解せず感光性樹脂組成物を得ることができなかった。

【0078】

「比較例 4」

実施例 1 において、反応液 1 をテレフタル酸ジクロライド 18.58 g (0.091 mol) を γ -ブチロラクトン 80 g に溶解したものとし、反応液 2 をイソフタル酸ジクロ

ライド 18.58 g (0.091 mol) を γ -ブチロラクトン 80 g に溶解したものに
変更した以外は、全て実施例 1 と同様にして、ポリベンゾオキサゾール樹脂前駆体 (B-4) を得た。この樹脂のポリスチレン換算重量平均分子量は 12000 (Mw) であった。実施例 1 と同様にしてポジ型感光性樹脂組成物を得ようとしたが、該樹脂は γ -ブチロラクトンや N-メチル-2-ピロリドンにも溶解せず感光性樹脂組成物を得ることができなかった。

【0079】

「比較例 5」

実施例 1 において、反応液 1 を作製せず、反応液 2 の 4,4'-オキシビス安息香酸ジクロライドを 4,4'-ベンゾフェノンジカルボン酸ジクロライド 56.19 g (0.183 mol) をテトラヒドロフラン 300 g に溶解したものに変更した以外は、全て実施例 1 と同様にして、ポリベンゾオキサゾール樹脂前駆体 (B-5) を得た。この樹脂のポリスチレン換算重量平均分子量は 14000 (Mw) であった。実施例 1 と同様にしてポジ型感光性樹脂組成物を得ようとしたが、該樹脂は γ -ブチロラクトンに溶解せず、代わりに N-メチル-2-ピロリドンにすることで、感光性樹脂組成物 (T-5) を得ることができた。

【0080】

実施例及び比較例で作製したポジ型感光性樹脂組成物を東京エレクトロン社製スピナー (Clean Track Mark 7) にて、5 インチシリコンウェハーにスピン塗布し、135℃で120秒間ホットプレートにてプリベークを行い、物性評価、耐薬品性試験、耐フラックス試験用には膜厚 12 μ m の塗膜を作製し、リソ評価用には、膜厚 4.8 μ m の塗膜を作製した。膜厚は大日本スクリーン製造社製膜厚測定装置 (ラムダエース) にて測定した。

作製した物性評価、耐薬品性試験、耐フラックス試験用塗膜付きウェハーは、昇温式オーブンである VF200B (光洋サーモシステム社製) を用いて窒素雰囲気下、350℃、1時間加熱し、ポリベンゾオキサゾール樹脂フィルム付きウェハーを作製した。このウェハー上のフィルムを用いて、特性評価のため、ガラス転移温度、熱分解温度を測定した。同時に各耐薬品性試験、耐フラックス試験の評価も行った。

また、各ポリベンゾオキサゾール樹脂前駆体の i 線透過性の評価を行った。

【0081】

各特性の測定評価方法は次の通りとし、その測定結果は各表に示した。

1. ガラス転移温度

フィルムサンプルのガラス転移温度 (Tg) を、熱機械分析装置 (島津製作所製、形式名 TMA-50) を用いて測定した。測定条件は、試料長 10 mm、定荷重 200 g/m²、測定温度範囲 25℃~450℃、昇温速度 10℃/min、窒素雰囲気である。測定結果を表 1 に示す。

実施例 1~5 は、架橋反応が起こることにより、325 度以上という良好な Tg を示している。

【0082】

2. 熱分解温度

熱分析装置 (島津製作所製、形式名 DTG-60A) を用いて、窒素ガス 50 ml/min、フロー下、昇温速度 10℃/min の条件により測定し、重量の減少が 5% に到達した温度を 5% 重量減少温度とした。測定結果を表 1 に示す。

【0083】

3. γ -ブチロラクトン溶解性試験

作製した各種ポリベンゾオキサゾール樹脂前駆体 1 g と、 γ -ブチロラクトン 3 g を、ふた付きのガラス製サンプル容器に精秤し、攪拌子で 1 時間攪拌後の不溶物の有無により判断した。測定結果を表 1 に示す。

実施例 1~5 は、すべて良好な γ -ブチロラクトンへの溶解性を示した。それに対して、比較例 3, 4, 5 は γ -ブチロラクトン溶解性がほとんど無い為、良好なワニスを作製

することができなかった。

【0084】

4. i 線 (365 nm) 透過性試験

作製した各種ポリベンゾオキサゾール樹脂前駆体 0.5 g を 50 ミリリットルのテトラヒドロフラン (実施例 1~5、及び比較例 1~2) またはジメチルホルムアミド (比較例 3~5) に溶解し、その溶液を 1 平方センチの石英角セルに移し、365 nm での吸光度 (Abs.) を測定した。その時、吸光度測定装置 (島津製作所社製、形式名 UV-1600PC) を用いた。測定結果を表 1 に示す。

実施例 1~5 は、すべて良好な i 線透過性を有し、i 線ステッパーによるリソグラフィが可能である。比較例 3, 4, 5 は i 線透過性が低い為、i 線ステッパーによるリソグラフィが困難である。

【0085】

5. 耐薬品性試験

各種ポリベンゾオキサゾールフィルムを上記方法で 5 インチウェハー上に約 9 μ m の厚さで作製し、その膜厚を測定した (T1)。そのウェハーを約 10 cm 角に切断し、耐薬品性試験用のサンプルを作製した。200 ミリリットルトルビーカーに、ジメチルスルフォキシド (DMSO) 96 g に、テトラメチルアンモニウムハイドライド 5 水和物 (TMAH) 4 g を加え、85℃まで加熱した。そこへ、耐薬品性試験用のサンプルを浸漬し、1 時間放置した。その後サンプルを純水で洗い、乾燥させた後、ポリベンゾオキサゾールの膜厚を測り (T2)、初期膜厚と比較し、残膜率 ($T2/T1 \times 100$) を計算した。また、試験後の塗膜の形状を光学顕微鏡にて残滓、クラックがないかを観察した。

クラックの評価指標 ○: クラックなし ×: クラック発生

測定結果を表 2 に示す。この時、比較例 3, 4 はワニスを作製することが出来なかった為、評価することが不可能であった。

実施例 1~5 は、すべて良好な耐薬品性を有した。対して、比較例 1, 2 では、評価の途中で完全に溶解してしまった。比較例 5 では、評価後の膜にクラックが発生した。

【0086】

6. 耐フラックス試験

耐薬品性試験の評価と同様に、各種ポリベンゾオキサゾールフィルムを上記方法で 5 インチウェハー上に約 9 μ m の厚さで作製し、その膜厚を測定した (T1)。各種ポリベンゾオキサゾールフィルムの上にフラックス (日本アルファメタルズ社製 商標名ソルボンド、品番 R5003) をスピンコート (500 回転毎分で 20 秒間) した。これをメッシュベルト式連続焼成炉 (光洋サーモシステム社製、型式名 6841-20AMC-36) を用いた、模擬的な半田リフロー条件で、窒素雰囲気下、ピーク温度 380℃まで加熱した。これは、半導体装置の評価方法に関する、米国半導体業界団体の標準規格である IPC/JEDEC J-STD-020A の 7.6 項記載の半田リフロー条件に準拠する形で、半田融点を高温の 310℃と仮定し、規格化した。

【0087】

上記模擬リフロー処理後の皮膜をキシレンに 10 分間、次いで 2-プロパノールに 10 分間浸漬静置してフラックスを除去し、乾燥させた後、光学顕微鏡下で観察してパターンへのダメージ、主にクラックやしわの発生の有無を評価した。

また、一連の処理前後の膜厚を測定し、その変化率 (膨潤率) を算出した。

クラックの評価指標 ○: クラックなし ×: クラック発生

測定結果を表 2 に示す。この時、比較例 3, 4 はワニスを作製することが出来なかった為、評価することが不可能であった。

実施例 1~5 は、すべて良好な耐フラックス性を有した。対して、比較例 1, 2 では評価後の膜にクラックが発生した。比較例 5 では、評価後の膜にクラックの発生はなかった。

【0088】

7. リソ評価 (限界露光量と現像時間)

作製したリソ評価用の4.5 μm 塗膜付きウェハーに、テストパターン付きレチクルを通して、水銀ランプのi線(365 nm)で露光するニコン社製ステッパー(NSR 2005i8A)を用いて、露光量を段階的に変化させて露光した。これをアルカリ現像液(AZ 330 MIF、クラリアントジャパン社製)を用い、23℃の条件下で現像後膜厚が3.85 μm となるように現像時間を調整して現像を行い、ポジ型レリーフパターンを作製し、10 μm の正方形のパターンが解像する露光量を限界露光量とし、現像時間と限界露光量を表3に示す。

【0089】

この時、比較例3、4はワニスを作製することが出来なかった為、評価することが不可能であった。

実施例1～5は、すべて良好なi線ステッパーによるパターンニング性能を有した。対して、比較例1では良好なパターンニング性能を有したが、比較例2、比較例5では、i線ステッパーによるパターンニング性能は悪かった。

【0090】

【表1】

	ガラス転移温度 (T_g)	5%重量減温度 (度C)	γ ブチロラクト ン溶解性	i線透過性 (Abs)
実施例1	350	499	○	0.24
実施例2	354	482	○	0.23
実施例3	328	479	○	0.32
実施例4	374	501	○	0.41
実施例5	332	487	○	0.27
比較例1	320	481	○	0.18
比較例2	312	475	○	0.31
比較例3	—	—	×	1.74
比較例4	—	—	×	1.21
比較例5	344	501	×	2.40

【0091】

【表2】

	耐薬品性試験 DMSO/TMAH 85度 1時間		耐フラックス試験	
	残膜率	クラック	膜厚の変化率	クラック
実施例1	128%	○	102%	○
実施例2	112%	○	100%	○
実施例3	117%	○	100%	○
実施例4	117%	○	100%	○
実施例5	126%	○	104%	○
比較例1	0% (40分で溶解)	溶解	135%	×
比較例2	0% (30分で溶解)	溶解	159%	×
比較例3	—	—	—	—
比較例4	—	—	—	—
比較例5	138%	×	117%	○

【0092】

【表 3】

	限界露光量 (mJ/cm ²)	現像時間 (秒)
実施例 1	260	84
実施例 2	260	76
実施例 3	200	176
実施例 4	360	68
実施例 5	360	38
比較例 1	260	80
比較例 2	>560	12
比較例 3	—	—
比較例 4	—	—
比較例 5	>560	250

【産業上の利用可能性】

【0093】

本発明のポリベンゾオキサゾール樹脂前駆体を含むポジ型感光性樹脂組成物は、半導体の保護膜、層間絶縁膜、フレキシブル銅張板のカバーコート、ソルダーレジスト膜、液晶配向膜等の分野で、好適に使用することができる。

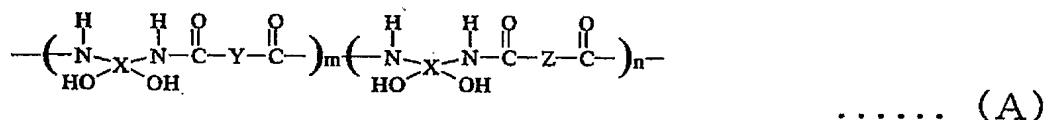
【書類名】 要約書

【要約】

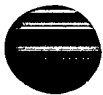
【課題】 樹脂前駆体の i 線透過性が優れることで、リソグラフィー工程における加工性を維持すると共に、使用形態である閉環後の耐熱性、耐薬品性、高温耐フラックス性に優れる半導体保護膜や層間絶縁膜の用途に適した樹脂を提供する。

【解決手段】 一般式 (A) で表わされる繰り返し単位を有するポリベンゾオキサゾール樹脂前駆体 (有機溶媒溶液) を、脱水縮合及び架橋反応を経てオキサゾール化し、得られたポリベンゾオキサゾール樹脂を半導体保護膜や絶縁膜用材として、膜を形成させる。式中の m 及び n は、その合計が 2 ~ 1000 で、かつ次式を満たす整数である。 $0.05 \leq (m / (m + n)) \leq 1$

【化 1】



【選択図】 選択図なし



特願 2 0 0 4 - 0 1 2 4 2 7

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[3 0 3 0 4 6 2 7 7]

1. 変更年月日

2 0 0 3 年 1 0 月 3 1 日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都新宿区西新宿一丁目 2 3 番 7 号

氏 名

旭化成エレクトロニクス株式会社